

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## \* NOTICES \*

Übersetzung von D 1

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the gas-chromatograph analysis apparatus to which the column itself served as the function as a detecting element in the detail further about a gas-chromatograph analysis apparatus.

[0002]

[Description of the Prior Art] In sample analysis, in analyzing a sample by the gas-chromatograph analysis apparatus, a sample is poured into sample induction and it introduces into an analysis column with carrier gas. A sample is distributed between the liquid phase and carrier gas which were fixed to the analysis column inside, after the component in a sample is separated by the difference of the distribution coefficient, is introduced into the detecting element connected to the latter part of a column, and is detected as a chromatogram. The composition of the conventional gas-chromatograph analysis apparatus is shown in drawing 1. The bomb with which the analysis column thermostat to which sample induction and 2 set an analysis column, and, as for 3, 1 sets the temperature of an analysis column, and 4 supply a detecting element, and 5 supplies carrier gas, and 6 are flow control valves which control a carrier gas flow rate.

[0003] The sample introduced from the sample induction 1 is supplied from a bomb 5, and is carried into the analysis column 2 by the carrier gas controlled by the flow control valve 6 in the flow rate. As for the analysis column 2, the temperature control of the temperature is carried out by the analysis column thermostat 3. It dissociates for every component within the analysis column 2, and a sample reaches to a detecting element 4 and is detected. It is expressed with the graph (refer to drawing 2, drawing 3, and drawing 4) called chromatogram whose vertical axis a horizontal axis is time and is a detection output to the CRT screen of a data processor (not shown) by which the result of detection was connected with the detecting element, and data preservation is carried out at a data processor etc. if needed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order to perform the fixed quantity of each component correctly, it is necessary to obtain the chromatogram separated good. It is necessary to inquire so that analysis conditions, for example, the setting temperature and the carrier gas flow rate of an analysis column thermostat, may become the optimal for that purpose. And since it reaches to a detector as the component in a sample will not be separated like drawing 3, if there are too many carrier gas flow rates, and the right fixed quantity cannot be performed, analysis column thermostat temperature is made low, or a carrier gas style is lessened. [ that analysis column thermostat temperature is too high ] And, and since the peak of a chromatogram spreads and the too right fixed quantity cannot be performed, analysis column thermostat temperature is made high, or a carrier gas flow rate is made [ many ]. [ that analysis column thermostat temperature is too low ] [ that it will take time for a sample to reach a detector like drawing 4 for a long time if there are too few carrier gas flow rates ]

[0005] In the conventional technology, before performing the right fixed quantity, analysis conditions fully needed to be examined as mentioned above. Moreover, even if it adjusted the temperature and the carrier gas flow rate of an analysis column thermostat as mentioned above, when the chromatogram separated good was not able to be obtained, analysis column thermostat temperature and the carrier gas flow rate needed to be changed with time like drawing 5, and still

more complicated analysis conditions needed to be inquired.

[0006] this invention can solve the above technical problems, can obtain quickly the chromatogram which is examination of simple analysis conditions and was separated good, and aims at offering the gas-chromatograph analysis apparatus which can perform the right fixed quantity.

[0007]

[Means for Solving the Problem] It is characterized by to introduce a sample into the analysis column connected to sample induction, and to be the gas-chromatograph analysis apparatus which performs separation analysis, and for the aforementioned analysis column to have [ the gas-chromatograph analysis apparatus of this invention made in order to solve the above-mentioned problem pours in a sample from sample induction, and ] the detecting element which detects the sample which flows a certain position in analysis column passage, and to be prepared two or more aforementioned detecting elements in the flow direction of the sample in analysis column passage.

[0008] Hereafter, it explains how this gas-chromatograph analysis apparatus acts. In the gas-chromatograph analysis apparatus of this invention, the part penetrates the liquid phase and is detected by the detecting element continuously prepared in the flow direction of carrier gas at the same time it is distributed between the liquid phase and carrier gas which were fixed in the analysis column, after a sample is introduced into an analysis column. [ two or more ] Therefore, since analyst should just perform a fixed quantity when analysis column thermostat temperature and a carrier gas flow rate are adjusted and a sample is separated, looking at the output of each detecting element, it can obtain quickly the chromatogram from which examination of analysis conditions was separated good by examination of simple analysis conditions, and can perform the right fixed quantity. And the state of segregation can be clearly judged by setting a horizontal axis as the positional information on the column of each detecting element, setting a vertical axis as the signal output of each detecting element, and carrying out data analysis (for example, graphical representation).

[0009]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the example of this invention is explained using drawing. Drawing 6 is the block diagram of a gas-chromatograph analysis apparatus showing one example of this invention. In drawing, the same thing as the conventional example omits explanation by attaching a same sign.

[0010] With the equipment of this invention, it is formed of etching processing which used semiconductor forming technique except bomb 5 and flow-control-valve 6. Namely, the sample induction 1 and the analysis column 2 are formed on a silicon substrate 7, and two or more detecting elements 8 (each detector is called 8a, 8b, 8c, and ...) are continuously fabricated by the analysis column 2 in the direction of passage. It is drawing 7 and drawing 8 which expanded a part of detecting element 8. the heater 12 for adjusting the temperature of the electrical circuit 11 which detects the conductivity of the element 10 stuck to the liquid phase 9 and the liquid phase 9, and an element 10, and a detecting element 8 - shell composition is carried out The leader 13 in drawing 8 is connected to the electrical circuit 11 in drawing 7. Two or more composition of drawing 7 is prepared in accordance with the liquid phase 9.

[0011] Next, operation of the equipment of this invention is explained. The sample introduced from the sample induction 1 is carried into a detecting element 8 by the carrier gas supplied from a bomb 5 and a flow control valve 6. As for the detecting element 8, the temperature is controlled by the heater 12. The part penetrates the liquid phase 9 and results in the interface of the element 10 which are metal oxide semiconductors (SnO<sub>2</sub> etc.), and the liquid phase 9 at the same time a sample is distributed between the liquid phase 9 in a detecting element 8, and carrier gas. By the polarity of a sample, in response to influence, the electrical conductivity of an element 10 changes, and, as for the change, the conduction band electron in an element 10 is amplified and detected by the electrical circuit 11.

[0012] Thereby, the existence of the existence of the sample in each detector is detectable. Two or more detectors 8a, 8b, and 8c ... The separation in the time can be recognized as positional information of a detector by carrying out the monitor of the signal.

[0013] for example, two or more detecting elements 8a, 8b, and 8c - the output from a detector like drawing 9 with which the signals sent from ..., respectively are collected, a graph like drawing 9 can

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the gas-chromatograph analysis apparatus characterized by introducing a sample into the analysis column connected to sample induction, and being the gas-chromatograph analysis apparatus which performs separation analysis, and for the aforementioned analysis column having [ to pour in a sample from sample induction, and ] the detecting element which detects the sample which flows a certain position in analysis column passage, and preparing two or more aforementioned detecting elements in the flow direction of the sample in analysis column passage.

[Translation done.]

be obtained and analyst differs from the conventional chromatogram by sending to the data processor which is not illustrated, displaying the positional information of a detector on a horizontal axis by the data processor, and displaying the output signal from each detecting element on a vertical axis – separation – simultaneously, it can see

[0014] Like drawing 9, when separation is not good, it dissociates by making low temperature of the heater 12 of the place where the peak in drawing 9 exists. A fixed quantity is performed when some peaks are separated good like drawing 10. After that, in order to discharge those peaks early, temperature of the heater 12 of a peak position can be made high, and analysis can be finished early.

[0015] The operation aspect of this invention is summarized to below, and it sets.

(1) It is the gas-chromatograph analysis apparatus characterized by introducing a sample into the analysis column connected to sample induction, and being the gas-chromatograph analysis apparatus which performs separation analysis, and for the aforementioned analysis column having [ to pour in a sample from sample induction, and ] the detecting element which detects the sample which penetrated the liquid phase of an analysis column, and preparing two or more aforementioned detecting elements in the flow direction of the sample in an analysis column.

(2) It is the gas-chromatograph analysis apparatus which a sample is poured in from sample induction, and a sample is introduced into the analysis column connected to sample induction, and it has the detecting element which detects the sample which penetrated the analysis column liquid phase in the gas-chromatograph analysis apparatus which performs separation analysis, and two or more aforementioned detecting elements are prepared in the flow direction of carrier gas, and is characterized by forming the aforementioned analysis column and a detecting element in one on a silicon substrate.

[0016]

[Effect of the Invention] As mentioned above, since what is necessary is just to perform a fixed quantity when analysis column temperature and a carrier gas flow rate are adjusted and a sample is separated, while analyst regarded the output of a detecting element as having invented with the gas-chromatograph equipment of this invention, examination of analysis conditions can obtain quickly the chromatogram separated good by examination of simple analysis conditions, and can perform the right fixed quantity.

---

[Translation done.]

2000P22678 WO

1/1 - (C) WPI / DERWENT  
AN - 1998-038214 [04]  
AP - JP19960106597 19960426  
PR - JP19960106597 19960426  
TI - Gas chromatograph analysis apparatus - has several detectors provided along analysis column flow path, to detect specimen flowing along certain direction in flow path  
IW - GAS CHROMATOGRAPHY ANALYSE APPARATUS DETECT ANALYSE COLUMN FLOW PATH DETECT SPECIMEN FLOW DIRECTION FLOW PATH  
PA - (SHMA ) SHIMADZU CORP  
PN - (JP9292383)A 19971111 DW199804 G01N30/62 005pp  
IC - G01N30/60 ; G01N30/62 ; G01N30/78  
AB - J09292383 The apparatus has a specimen inlet part (1), through which a specimen to be analysed is introduced, into an analysis column (2). Several detectors (8a-8c) positioned along the analysis column flow path, detect the specimen which flows along certain direction.  
- ADVANTAGE - Separates chromatogram satisfactorily and quickly by simple examination of analysis conditions. Facilitates correct determination.  
- (Dwg.6/10)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-292383

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>G 0 1 N 30/62  
30/60  
30/78

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 30/62  
30/60  
30/78

技術表示箇所

Z  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-106597

(22) 出願日

平成8年(1996)4月26日

(71) 出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72) 発明者 少路 雅直

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

株式会社島津製作所三条工場内

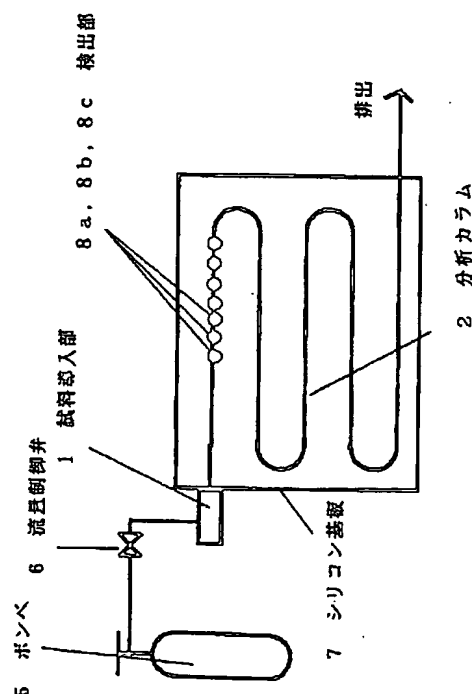
(74) 代理人 弁理士 西岡 義明

(54) 【発明の名称】 ガスクロマトグラフ分析装置

(57) 【要約】

【課題】簡略な分析条件の検討で、良好に分離されたクロマトグラムを迅速に得、正しい定量を行うことのできるガスクロマトグラフ装置を提供する。

【解決手段】試料導入部1より試料を注入し、試料導入部1に接続された分析カラムに試料を導入し、分離、分析を行うガスクロマトグラフ装置において分析カラム液相9を透過した試料を検出する分析カラムを兼ねる検出部8を有し、かつ前記検出部8はキャリアガスの流れの方向に、複数設けられている事の特徴とするガスクロマトグラフ分析装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料導入部より試料を注入し、試料導入部に接続された分析カラムに試料を導入して、分離分析を行うガスクロマトグラフ分析装置であって、前記分析カラムは分析カラム流路内のある位置を流れる試料を検出する検出部を有し、かつ前記検出部は分析カラム流路内の試料の流れの方向に、複数個設けられていることを特徴とするガスクロマトグラフ分析装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガスクロマトグラフ分析装置に関し、さらに詳細にはカラム自身が検出部としての機能を兼ねるようにしたガスクロマトグラフ分析装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】試料分析において、試料をガスクロマトグラフ分析装置で分析する場合には、試料を試料導入部に注入し、キャリアガスと共に分析カラムに導入する。試料は分析カラム内面に固定された液相とキャリアガスとの間で分配され、その分配係数の差によって、試料中の成分が分離された後、カラムの後段に接続された検出部に導入され、クロマトグラムとして検出される。図1に従来のガスクロマトグラフ分析装置の構成を示す。1は試料導入部、2は分析カラム、3は分析カラムの温度を設定する分析カラム恒温槽、4は検出部、5はキャリアガスを供給するポンプ、6はキャリアガス流量を制御する流量制御弁である。

【0003】試料導入部1から導入された試料は、ポンプ5から供給され、その流量を流量制御弁6によって制御されるキャリアガスによって、分析カラム2内へ運ばれる。分析カラム2は分析カラム恒温槽3によってその温度が温度制御されている。試料は分析カラム2内で成分ごとに分離され、検出部4へ到達し、検出される。検出の結果は、検出部と接続されたデータ処理装置（図示しない）のCRT画面などに横軸は時間、縦軸は検出出力であるクロマトグラムと呼ばれるグラフ（図2、図3、図4参照）で表され、必要に応じてデータ処理装置などにデータ保存されたりする。

## 【0004】

【本発明が解決しようとする課題】各成分の定量を正しく行うためには、良好に分離されたクロマトグラムを得る必要がある。そのためには分析条件、たとえば、分析カラム恒温槽の設定温度やキャリアガス流量が最適になるように検討する必要がある。分析カラム恒温槽温度が高過ぎたり、キャリアガス流量が多過ぎたりすると図3のように試料中の成分が分離されないままに検出器へ到達してしまい、正しい定量が行えないので、分析カラム恒温槽温度を低くしたり、キャリアガス流を少なくしたりする。分析カラム恒温槽温度が低過ぎたり、キャリアガス流量が少な過ぎたりすると、図4のように試料が検

出器に到達する時間が長くなったり、クロマトグラムのピークが広がってしまい、やはり正しい定量が行えないので、分析カラム恒温槽温度を高くしたり、キャリアガス流量を多くしたりする。

【0005】従来技術においては、正しい定量を行う前に前記のように分析条件の検討を、十分に行う必要があった。また、前記のように分析カラム恒温槽の温度とキャリアガス流量を調整しても良好に分離されたクロマトグラムを得られない場合には、図5のように分析カラム恒温槽温度やキャリアガス流量を時間と共に変化させる必要があり、更に複雑な分析条件の検討が必要であった。

【0006】本発明は以上のような課題を解決し、簡略な分析条件の検討で、良好に分離されたクロマトグラムを迅速に得ることができ、正しい定量を行うことのできるガスクロマトグラフ分析装置を提供する事を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するためになされた本発明のガスクロマトグラフ分析装置は、試料導入部より試料を注入し、試料導入部に接続された分析カラムに試料を導入して、分離分析を行うガスクロマトグラフ分析装置であって、前記分析カラムは分析カラム流路内のある位置を流れる試料を検出する検出部を有し、かつ前記検出部は分析カラム流路内の試料の流れの方向に、複数個設けられていることを特徴とする。

【0008】以下、このガスクロマトグラフ分析装置がどのように作用するかを説明する。本発明のガスクロマトグラフ分析装置では、試料が分析カラムに導入された後、分析カラム内に固定された液相とキャリアガスとの間で分配されると同時に、その一部は液相を透過し、キャリアガスの流れの方向に連続的に複数設けられた検出部によって検出される。そのため、分析者は、各検出部の出力を見ながら、分析カラム恒温槽温度やキャリアガス流量を調整し、試料が分離された時点で定量を行えば良いので、分析条件の検討が簡略な分析条件の検討で良好に分離されたクロマトグラムを迅速に得、正しい定量を行う事ができる。そして、各検出部のカラム上の位置情報を横軸とし、各検出部の信号出力を縦軸としてデータ解析（たとえばグラフ表示）することにより、成分分離の状態を明確に判断することができる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を図を用いて説明する。図6は本発明の一実施例を示すガスクロマトグラフ分析装置の構成図である。図において従来例と同じものは同符号を付す事により説明を省略する。

【0010】本発明の装置では、ポンプ5、流量制御弁6以外は、半導体成形技術を用いたエッチング加工により形成される。すなわち、シリコン基板7上に試料導入部1や分析カラム2が形成され、分析カラム2にはその

流路方向に連続的に複数の検出部8（それぞれの検出器を8a、8b、8c、・・・と呼ぶ）が成形されている。検出部8の一部を拡大したものが、図7、図8である。液相9と液相9に密着した素子10、素子10の伝導度を検出する電気回路11、検出部8の温度を調整するためのヒータ12、から構成される。図8における引出し線13は図7における電気回路11へとつながっている。図7の構成は液相9に沿って、複数設けられている。

【0011】次に本発明の装置の動作を説明する。試料導入部1から導入された試料は、ポンプ5、流量制御弁6から供給されるキャリアガスによって、検出部8内へ運ばれる。検出部8はヒータ12によってその温度が制御されている。試料は検出部8内の液相9とキャリアガス間で分配されると同時にその一部は、液相9を透過して金属酸化物半導体（SnO<sub>2</sub>等）である素子10と液相9の界面に至る。素子10内の伝導帯電子が試料の極性により、影響を受けて素子10の電気伝導度が変化し、その変化は電気回路11によって、増幅・検出される。

【0012】これにより、各検出器における試料の存在の有無が検出できる。複数の検出器8a、8b、8c・・・の信号をモニタすることにより、その時点での分離を検出器の位置情報として認識することができる。

【0013】たとえば、複数の検出部8a、8b、8c・・・からそれぞれ送られる信号を収集し、図示しないデータ処理装置に送り、データ処理装置で横軸に検出器の位置情報を表示し、各検出部からの出力信号を縦軸に表示することにより、図9のようなグラフを得ることができ、分析者は従来のクロマトグラムとは異なる図9のような検出器からの出力結果を分離と同時に見る事が出来る。

【0014】図9のように、分離が良好でないときには、図9内のピークの存在する場所のヒータ12の温度を低くして、分離を行う。図10のように一部のピークが良好に分離された時点で定量を行う。その後には、それらのピークを早く排出するために、ピーク位置のヒータ12の温度を高くし、分析を早く終わることが出来る。

【0015】以下に本発明の実施様態をまとめおく。

(1) 試料導入部より試料を注入し、試料導入部に接続された分析カラムに試料を導入して、分離分析を行うガスクロマトグラフ分析装置であって、前記分析カラムは分析カラムの液相を透過した試料を検出する検出部を有し、かつ前記検出部は分析カラム内の試料の流れの方向に、複数個設けられていることを特徴とするガスクロマトグラフ分析装置。

(2) 試料導入部より試料を注入し、試料導入部に接続された分析カラムに試料を導入して、分離分析を行うガ

スクロマトグラフ分析装置において、分析カラム液相を透過した試料を検出する検出部を有し、かつ前記検出部はキャリアガスの流れの方向に、複数設けられ、前記分析カラムと検出部とはシリコン基板上の一体に形成されたことを特徴とするガスクロマトグラフ分析装置。

【0016】

【発明の効果】以上、発明したように本発明のガスクロマトグラフ装置では、分析者は、検出部の出力を見ながら、分析カラム温度やキャリアガス流量を調整し、試料が分離された時点で定量を行えば良いので、分析条件の検討が簡略な分析条件の検討で良好に分離されたクロマトグラムを迅速に得、正しい定量を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来のガスクロマトグラフ分析装置の構成図。

【図2】従来のガスクロマトグラフ分析装置による良好に分離されたクロマトグラム。

【図3】従来のガスクロマトグラフ分析装置による分離されず正確な定量のできないクロマトグラム。

【図4】従来のガスクロマトグラフ分析装置による分析時間の長くかかったり、ピークが広がったクロマトグラム。

【図5】良好なクロマトグラムを得るための、時間に対する分析カラム恒温槽温度やキャリアガス流量の設定の一例を示す図。

【図6】本発明の一実施例であるガスクロマトグラフ分析装置の構成図。

【図7】図6のガスクロマトグラフ分析装置に用いる検出部の構成図。

【図8】図6のガスクロマトグラフ分析装置の構成の一部である分析カラム部分の構成図。

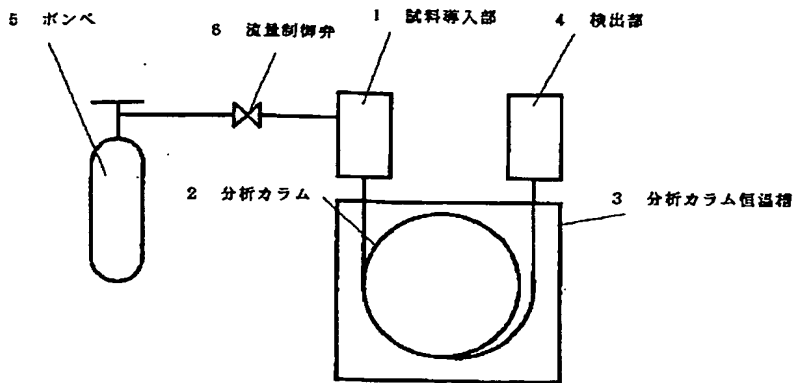
【図9】本発明による、分析カラム兼検出器方向の分離以前の検出出力を示す図。

【図10】本発明による、分析カラム兼検出器方向の分離後の検出出力を示す図。

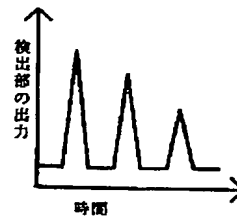
【符号の説明】

- 1：試料導入部
- 2：分析カラム
- 3：分析カラム恒温槽
- 4：検出部
- 5：ポンプ
- 6：流量制御弁
- 7：シリコン基板
- 8、8a、8b、8c：検出部
- 9：液相
- 10：素子
- 11：電気回路
- 12：ヒータ
- 13：引出し線

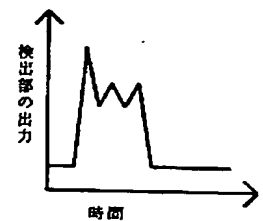
【図1】



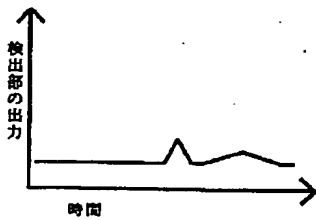
【図2】



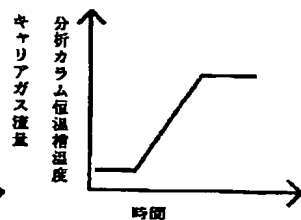
【図3】



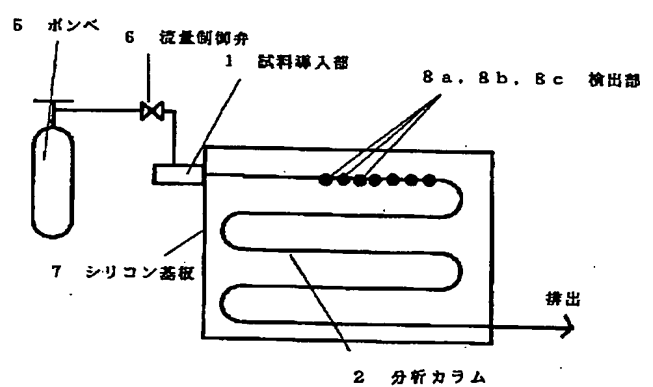
【図4】



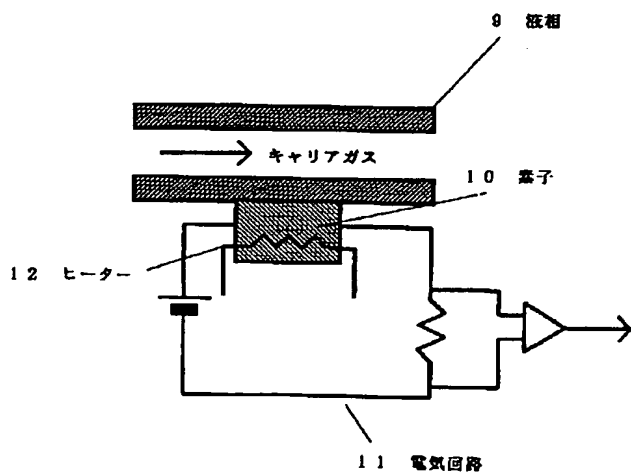
【図5】



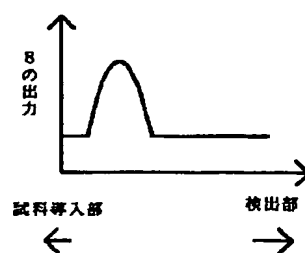
【図6】



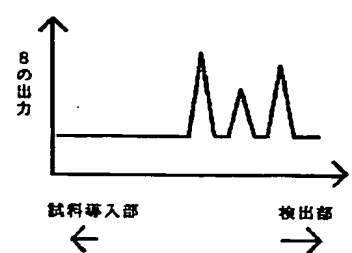
【図7】



【図9】



【図10】



【図8】

